

MOCVD 법에 의한 Cu 박막의 증착속도 및 증착두께 분포

정 원영, 이 경옥*, 조 영상*, 김 도현
한국과학기술원 화학공학과
한국과학기술원 화학공정연구실*

Deposition Rate and Thickness Distribution of Cu Film by MOCVD Process

Won Young Chung, Kyung Ok Lee*, Young Sang Cho*, Do Hyun Kim
Dept. of Chemical Engineering, KAIST
Chem. Proc. Lab., KIST*

서론

반도체 소자의 고집적화가 되어감에 따라 소자의 크기와 선폭이 감소하게 되었다. 이에 따라 Al base 합금이 반도체 소자에서 배선 재료로 많이 사용되고 있으나 기존의 물리증착법(PVD)에 의한 Al의 증착 공정은 피복성(step coverage)의 불량 특성과 높은 저항으로 인해 차세대 고집적회로의 신뢰성에 심각한 문제점을 일으킬 수 있을 것으로 생각되어지고 있다. 따라서 Cu의 비저항이 $1.67 \mu\Omega\text{cm}$ 로 Al의 비저항 $2.66 \mu\Omega\text{cm}$ 에 비해 낮기 때문에 Metal-organic source를 이용하는 화학기상증착법에 의한 Cu의 증착에 관한 연구가 최근에 광범위하게 이루어지고 있으나 아직은 고집적회로에 활용하기에는 미진한 상태이다.

모델링의 경우도 비슷한 실정이다. 국외의 경우 MOCVD 반응기에 대하여 매크로 모델로는 유동장, 온도장과 전구체의 기-고 반응을 포함하는 모델에 대하여 많은 연구가 진행되었다. 그러나 반응기구에 대한 이해가 완전하지 못하여 대부분의 경우 반응기구가 가장 잘 알려진 실리콘의 증착을 대상으로 하였다. Contact filling profile을 위한 마이크로 모델은 거의 모두 매크로 모델과는 독립적인 모델로서 거시적 공정 조건들과의 연관성이 부족한 모델로서 Monte Carlo법을 사용하여 profiles을 예측하였다.

본 논문에서는 MOCVD 반응기 내에서의 가스 흐름 분포를 위한 유체 흐름 모델링, 전도 등을 포함하는 열전달 모델링과 기-고 반응을 포함하는 물질 전달 모델링 및 이들을 통합한 CVD 공정의 매크로 모델을 기술하였으며, 이 완성된 모델에 대한 CVD 공정의 수치 모사를 수행하여 구리의 증착속도를 예측하였으며 또한 증착속도와 그 균일성에 대한 기판의 온도, 입구에서의 유량, 유량 분포 및 입구에서의 기판까지의 거리 등 공정 조건의 영향을 조사하였다.

Cu MOCVD 수직 반응기에 대한 모델링

화학 증착공정에서 Re 수(Reynolds number)는 1-100 정도이며, 반응기의 크기도 비교적 작다. 기판과 반응기 벽 사이의 온도차에 해당하는 온도구배($100^\circ\text{C}/\text{cm}$)는 상당히 크다. Ultra-low pressure 반응기를 제외하고는 유체 흐름은 laminar이며, 연속흐름방정식(continuum flow equation)에 의해 기술되어진다. 대부분의 공정에서 반응물의 농도는 매우 작아서 그 몰수의 변화는 유체의 흐름이나 열전달에 영향을 거의 미치지 못할 것으로 기대된다. 이것 때문에 화학반응에 관한 문제는 결과적으로 속도와 온도의 해를 이용하는 독립된 다른 문제로 취급할 수 있다. 이것은 모든 증착 공정에 대한 유체 흐름 및 열전달에 대한 모델을 수식화하는 것과 각 개별적인 공정의 화학반응에 대한 독립적인 연구를 가능하게 해 준다.

축대칭 수직 반응기는 MOCVD의 전형적인 반응기 모형이다. 반응기의 유체 흐름은 축대칭으로 고려되어진다. 3차원 계산에 의하면 자연 대류가 강할 경우에

이것이 좋은 가정이라는 것을 보여준다.[1] 유체 흐름은 laminar이고 정상상태로 가정한다. 기체의 팽창은 이상 기체 방정식으로 나타낸다. 유체는 속도가 소리의 속도에 비해 매우 낮기 때문에 비압축성으로 고려된다. 반응물의 농도가 낮기 때문에 화학반응에 의한 온도의 변화, 유체 흐름 및 농도의 변화는 무시하며 복사 열전달도 역시 무시한다. 또 기상 반응과 기판 외의 다른 고체 벽면에서의 반응은 일어나지 않는다고 가정한다.

축대칭 원통 좌표계에서 carrier gas의 유동을 지배하는 momentum balance는 다음과 같다.[2,3]

r-성분 모멘텀 방정식 :

$$\rho(v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z}) + \frac{\partial P}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\mu r (\frac{4}{3} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{2}{3} (\frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_z}{\partial z}))) + \frac{\mu}{r} (\frac{4}{3} \frac{v_r}{r} - \frac{2}{3} (\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z})) - \frac{\partial}{\partial z} (\mu (\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z})) = 0 \quad (1)$$

z-성분 모멘텀 방정식 :

$$\rho(v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z}) + \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\mu r (\frac{\partial v_z}{\partial r} + (\frac{\partial v_r}{\partial z}))) + \frac{\partial}{\partial z} (\mu (\frac{4}{3} (\frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{2}{3} (\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_r}{r})))) - \rho g = 0 \quad (2)$$

연속 방정식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(\rho r v_r)}{\partial r} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

에너지 방정식은 다음과 같다.

$$\rho c_p (v_r \frac{\partial T}{\partial r} + v_z \frac{\partial T}{\partial z}) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r k \frac{\partial T}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial z} (k \frac{\partial T}{\partial z}) = 0 \quad (4)$$

위의 식들에서 나타나는 밀도는 이상기체 방정식에 의하여 온도의 함수가 된다.

위의 방정식들에 대한 경계조건은 아래와 같다.

벽에서의 속도의 수직성분과 접선 방향성분은 '0'이다.

$$v_r = 0, \quad v_z = 0, \quad T = T_w \quad (5)$$

기판 위에서는 다음으로 나타난다.

$$v_r = 0, \quad v_z = 0, \quad T = T_s \quad (6)$$

입구에서 유체의 속도는 축방향만 있다.

$$v_r = 0,$$

$$v_z = 2v_0 (1 - (\frac{r}{R_0}))^2, \quad 0 \leq r \leq R_0 \quad (\text{for parabolic inlet profile}) \quad (7)$$

$$v_z = v_0 \quad (\text{for plug inlet profile})$$

반응기가 축대칭으로 가정되었기 때문에 중심선에서의 조건은 다음으로 표현된다.

$$v_r = 0, \quad \frac{\partial v_z}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (8)$$

출구의 관은 속도와 온도가 완전히 발달될 수 있도록 충분히 길다고 가정한다.

$$\frac{\partial v_r}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (9)$$

반응물의 성분에 대한 mass balance는 다음 식으로 표현된다.

$$\alpha(v_r \frac{\partial x_i}{\partial r} + v_z \frac{\partial x_i}{\partial z}) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (cD_{i, cg} r (\frac{\partial x_i}{\partial r} + a^T x_i \frac{\partial(\ln T)}{\partial r})) + \frac{\partial}{\partial z} (cD_{i, cg} (\frac{\partial x_i}{\partial z} + a^T x_i \frac{\partial(\ln T)}{\partial z})) \tag{10}$$

입구에서의 반응물의 mole fraction은 주어지고, 표면에서의 화학반응은 1차 반응으로 가정하면 경계조건은 다음과 같다.

$$-cD_{i, cg} (\vec{n} \cdot (\nabla x_i + a x_i \nabla(\ln T))) = k c_{i, surf} \tag{11}$$

k는 1차 반응속도 상수로 기판 외에서는 '0' 으로 가정한다.

증착속도는 다음 식(12)로 구한다.

$$\text{Growth Rate} = \bar{V}_{Cu} k c_{i, surf} \tag{12}$$

위에서 주어진 방정식들은 Galerkin 유한요소법(GFEM)을 이용하여 차분화 한다. 이때 Domain이 먼저 작은 mesh로 나누어 진다. 쌍2차기분함수가 속도와 온도에 대해 사용되어지나 압력에 대해서는 비연속 선형 기본함수가 사용된다. 수치적분은 Gaussian quadrature에 의해 계산한다. 이 비선형 방정식들은 Newton method를 이용하여 선형화하며 각 Newton step에 대한 선형방정식들은 Hood의 Frontal solver를 사용한다.[4]

수치 해석 결과 및 토의

먼저 기준이 되는 공정 조건을 다음과 같이 정하였다. 아르곤을 carrier gas로 사용한다고 가정하였고, 반응기의 압력은 0.6torr로 정하였다. 기판의 온도는 200℃로, 입구의 기체 온도는 140℃로, 유량은 5sccm으로 정하였다.

이 기준조건에 수치모사의 결과에 따르면 박막의 증착속도가 92-97 Å/min으로 나타났다. 이 결과는 실제 증착 실험의 결과로 보고된 50-100 Å/min[5]과 비교해 볼 때 거의 비슷한 결과이다. 정확한 실험 자료와 비교하지는 못했지만 이것으로 볼 때, 앞에서 수립한 모델 방정식을 풀기 위해 개발된 수직형 MOCVD 반응기 공정 해석 프로그램이 잘 맞는다고 할 수 있다.

유량의 변화에 따른 증착속도분포를 Fig.1에 나타내었다. 이 그림에서 보듯이 증착속도가 입구에서의 유량이 줄어 들면 같이 줄어드는 경향을 나타내었다. 큰 차이는 나지 않으나 유량이 작을 경우 균일성도 약간 좋아지는 경향을 보인다. 유체 흐름 분포의 변화에 따른 증착속도의 변화는 Fig.2에 나타내었는데 parabolic profile flow의 경우 중심에서의 증착속도가 크고 멀어질수록 작아지는 경향을 보였으며 균일도도 더 좋지 못한 것으로 나타났다.

Fig.3에 기판과 반응기 입구 사이의 거리에 따른 증착속도 분포를 나타내었는데 이 거리가 좁아질수록 증착속도는 증가하는 것을 보인다. 중심에서부터 약 5cm까지의 균일성을 살펴보면 거리가 멀어질수록 약간 좋아지는 것을 보였다.

또 온도 변화에 따른 증착속도의 분포를 Fig.4에 나타내었다. 이 그래프에 보듯이 온도가 높을 수록 증착속도가 증가하는 경향을 보였다. 균일성은 별다른 차이를 나타내지 않았다.

결론

지금까지 살펴 본 Cu MOCVD의 공정에 대한 모사 결과에 대하여 다음과 같이 결론을 내려 보았다.

- (1) 모사 결과의 Cu 증착속도와 발표된 실험 결과의 증착속도가 비슷하였다.
- (2) 유량이 감소하였을 경우 증착속도는 감소하며, 균일도는 약간 증가한다.
- (3) 기판과 입구의 거리를 변화시킨 경우 거리가 좁을수록 증착속도는 빠르며

균일성은 나빠진다.

(4) 입구에서의 유체 흐름 분포가 일정할 때보다 중심에서의 속도가 큰 경우가 증착속도는 빠르나 반경에 따라 감소하며 균일도는 나쁘다.

(5) 기판의 온도를 증가하면 증착속도는 증가하고 균일성은 거의 변화가 없다.

참고문헌

- 1) Fortiadis, D. I., Kieda, S. and Jensen, K. F.: *J. Crystal Growth*, **102**, 441(1990).
- 2) Fortiadis, D. I.: PhD Thesis, University of Minnesota(1990).
- 3) Bird, R. B., Stewart, W. E., and Lightfoot, E. N.: *Transport Phenomena*, Wiley, New York (1960).
- 4) Hood, P.: *Int. J. Num. Meth. Eng.*, **10**, 379(1976).
- 5) 연호영, 박상규, 김용태, 이창우, 권철순, 민석기: 1994년도 한국화학공학회 추계 학술발표회 논문, PI-5(1994).

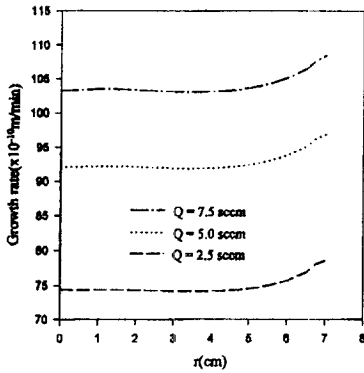


Fig.1. Effect of the inlet flow rate on deposition rate profile.

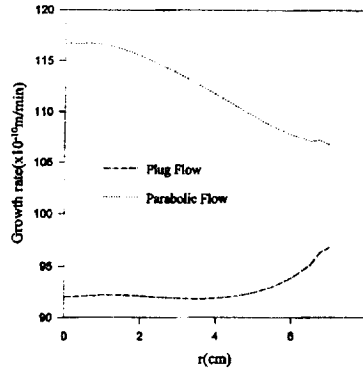


Fig.2. Effect of the inlet flow distribution on deposition rate profile.

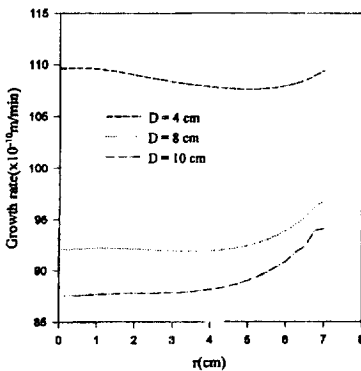


Fig.3. Effect of the distance between inlet and susceptor on deposition rate profiles.

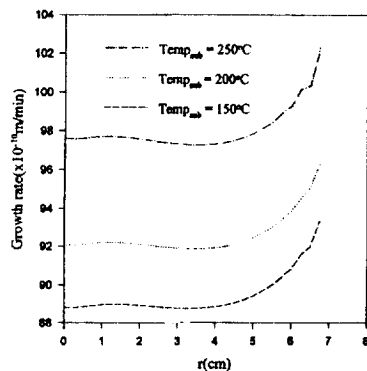


Fig.4. Effect of the substrate temperature on deposition rate profiles.